

CLIPPEDIMAGE= JP408102323A

PAT-NO: JP408102323A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 08102323 A

TITLE: POSITIVE ELECTRODE MATERIAL FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERY AND ITS MANUFACTURE

PUBN-DATE: April 16, 1996

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

ASAI, YOSHIMI

YAMAMOTO, KAZUTOMI

NAKANO, KENJI

MANGAHARA, TOORU

TANNO, SATOSHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

FURUKAWA CO LTD

N/A

FURUKAWA BATTERY CO LTD:THE

N/A

APPL-NO: JP06237658

APPL-DATE: September 30, 1994

INT-CL (IPC): H01M004/58;C01G045/00 ;H01M004/02 ;H01M004/04 ;H01M004/50

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide a lithium ion secondary battery with high energy density and less capacity drop even if charge/discharge cycles are repeated for a long time.

CONSTITUTION: A positive electrode material for a lithium ion secondary battery has cubic system spinel structure and is represented by a molecular formula of $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{O}_y$ ($1.1 \leq y \leq 4.4$). The positive electrode material has a lattice constant (a) of 8.16-8.18 Å; and a true density (f) of 3.1-3.5 g/cm³. The positive electrode material is manufactured by mixing Mn_2O_3 as a raw material of manganese and $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ as a raw material of lithium, crushing the mixture, then heat-treating the mixture powder in the air at 700-1000°C.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to the positive-electrode material for rechargeable lithium-ion batteries, and its manufacturing method.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, with progress of electronics technology, the miniaturization of various electronic equipment and lightweight-ization progress, as the result, it is reduced inevitably and the receipt space of the cell within a device has also turned narrow. In order to correspond to reduction of the receipt space of a cell, the miniaturization of a cell is required and development of a long lasting cell is desired by high-energy density.

[0003] As a rechargeable battery which can be charged, although the nickel cadmium cell was put in practical use, the energy density of this cell should not be satisfied and has the fault of containing cadmium in a cell. The cell subsequently to a commercial scene introduced into the nickel cadmium cell is the nickel hydrogen type which can discharge a high current at rapid charge and a rapid moment, and the lithium secondary battery was also realized at the period. When it charged during use, the lithium became the crystal of a dent light, the lithium secondary battery was leaked by inter-electrode, and since the exploding accident was caused, manufacture has been stopped. A nickel hydrogen type cell has a fault of a low in heavy one and the energy density per volume.

[0004] Safety of the rechargeable lithium-ion battery was high in order not to use a metal lithium for a negative electrode, and it was observed as a cell by which high-energy density is obtained recently, and mass production was started as a result of much ED.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] as 4 Class V positive-electrode material of a rechargeable lithium-ion battery – α -NaFeO₂ LiCoO₂ of structure, and LiNiO₂ And LiMn₂O₄ of cubic Spinel structure etc. – the matter is known However, in order to invite the fall of capacity at an early stage if charge and discharge are repeated when these matter is used for the positive electrode of a lithium secondary battery, the property of practical use level is difficult to get. Then, an improvement of the charge-and-discharge property of 4 Class V positive-electrode material of a rechargeable lithium-ion battery is desired.

[0006] LiCoO₂ with the charge-and-discharge property that it is sufficient of the three above-mentioned compounds Although used abundantly, since a production country is limited very much, the cobalt which is the major component is an expensive rank, and acquisition also has a bird clapper difficult according to political conditions. LiCoO₂ Manufacture is Li₂CO₃ · xCo(OH)₂ and yCoCO₃ The compound 2-x of the oxygen deficiency which can attain high-energy density by this manufacture method although carried out by calcinating by 800 degrees C-900 degreeC after mixture, i.e., LiCoO, It is hard to generate.

[0007] On the other hand, LiMn₂O₄ The manufacture raw material was abundant, the price was cheap, and since a manufacturing cost was also cheap, various examination was made towards utilization. LiMn₂O₄ MnO₂ Li₂CO₃ A manganic acid ghost and lithium salt could be easily compounded by the method of heat-treating after mixture and trituration, and, generally the thing of 1:2 was manufactured for the mole ratio of a lithium and manganese in the amount of stoichiometries. [like] This matter did not have bad practical service capacity and cycle property which are the foundations of a cell property.

[0008] Even if this invention solves the above-mentioned problem in a rechargeable lithium-ion battery and repeats charge and discharge over a long period of time by high-energy density, it has very few falls of capacity and aims at offering the positive-electrode material for rechargeable lithium-ion batteries which can obtain the long cell of a life, and its manufacturing method.

[0009]

[Means for Solving the Problem] The positive-electrode material for rechargeable lithium-ion batteries of this invention is shown by molecular formula $\text{LiX Mn}_2 \text{OY}$ ($1.1 \leq X \leq 1.5$, $4.2 < Y \leq 4.4$) by cubic Spinel structure. This positive-electrode material for rechargeable lithium-ion batteries is within the limits whose lattice constant a is 8.16Å - 8.18Å, and true density ρ is 3.1 g/cm³ - 3.5 g/cm³. It is characterized by being within the limits.

[0010] $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ is used for this positive-electrode material for rechargeable lithium-ion batteries as Mn 2O₃ and a lithium raw material as a manganese raw material, and after mixing and grinding this raw material, it is manufactured by heat-treating by 700 degrees C-1000 degree in the atmosphere C.

[0011]

[Function] The rechargeable lithium-ion battery which used the positive-electrode material for rechargeable lithium-ion batteries of this invention for the positive electrode shows the stable charge-and-discharge property with a very small capacity fall. LiMn_2O_4 known as one of the conventional positive-electrode material according to a JCPDS (The joint committee on power diffraction standards) card – a lattice constant a – 8.248Å and true density ρ – 4.281 g/cm³ it is. On the other hand, for the positive-electrode material for rechargeable lithium-ion batteries of this invention, it is shown by molecular formula $\text{LiX Mn}_2 \text{OY}$ ($1.1 \leq X \leq 1.5$, $4.2 < Y \leq 4.4$), and is within the limits whose lattice constant a is 8.16Å - 8.18Å, and true density ρ is 3.1 g/cm³ - 3.5 g/cm³. It is within the limits.

[0012] When these are compared, the positive-electrode material for rechargeable lithium-ion batteries of this invention is conventional LiMn_2O_4 . There are many rates of the lithium to the manganese under crystal and oxygen, a lattice constant a is small, and it turns out that true density ρ is remarkably small. Li atom replaces this by the site to which Mn atom originally exists, and since the ionic radius of replaced Li atom is smaller than the ionic radius of Mn atom, it is considered that a lattice constant a becomes small. It is thought that true density ρ is very small since Li atom with mass smaller than Mn atom or the oxygen atom has replaced by the position of Mn atom which should exist in the unit cell of a crystal.

[0013] The charge-and-discharge reaction of a rechargeable lithium-ion battery occurs, when a lithium ion carries out the intercalation of the inside of the crystal of positive-electrode material. The crystal structure of positive-electrode material influences a cell property greatly. It is thought that the positive-electrode material for rechargeable lithium-ion batteries of this invention has from this the cubic Spinel structure which it was very easy to diffuse a lithium ion, was not easily destroyed to the repeat of a charge-and-discharge cycle, but was stabilized extremely.

[0014] Li atomic weight to which it participates in diffusion as a guess of this reason that there are more Li atoms and oxygen atoms than the amount of stoichiometries within a crystal is made to increase, and it is thought that the superfluous oxygen atom is contributed to the formation of the van der Waals layer which continues holding Spinel structure on the other hand. Mn 2O₃ which has a hole child by the shortage of Mn atom as a start raw material Rather than a carbonate, by using scarce $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ for reactivity, the invasion diffusion reaction of Li to a hole child advances more, and cubic Spinel structure can be maintained also by molecular formula $\text{LiX Mn}_2 \text{OY}$ of this invention ($1.1 \leq X \leq 1.5$, $4.2 < Y \leq 4.4$).

[0015]

[Example] The example of this invention is described in detail below. Specified quantity precise weighing of the $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ was carried out as Mn 2O₃ and a lithium raw material as a manganese raw material, and after having used the agate mortar, mixing and grinding these enough, it put into the boat made from an alumina, and heat-treated in the atmosphere. Heating temperature at this time was set to 700 degree C, and heating time was made into 12 hours. Thus, the mole ratio of a lithium and manganese compounded the Li-Mn compound used as 1.33:2.

[0016] In addition, the Li-Mn compound with which same processing is performed as an example of comparison, and the mole ratio of a lithium and manganese is set to 1:2 and 0.86:2 was compounded. Next, the electrode was created using these three kinds of Li-Mn compounds, and the cell was assembled. A Li-Mn compound, carbon black, and Teflon powder were weighed precisely so that it might become the weight ratio 90:5:5, and they were fully rolled out in the shape of a sheet after kneading, what was stuck to the charge collector of **** made from stainless steel by pressure was created, and it considered as the positive electrode. On the other hand, what stuck the lithium foil with a thickness of 1mm to the charge collector of the same **** made from stainless steel as a positive electrode by pressure as a negative electrode was created. These positive electrodes and negative electrodes are piled up through a separator, and constitute 3 pole cell by being immersed in the electrolytic solution with a reference pole. The reference pole used the electrode which consists of the completely same lithium as a negative electrode. The electrolytic solution is liquid 1dm³ which mixed propylene carbonate and dimethoxyethane at a rate of 1:1. As an electrolyte, it was made to dissolve and the one-mol 6 fluoridation arsenic-acid lithium was prepared.

[0017] Thus, the charge-and-discharge cycle examination was performed about the cell with three assembled kinds of

different positive electrodes. Charge and discharge were repeated in current density 1.0 mA/cm² and the voltage range: 4.3V/3.0V. The result is shown in drawing 1. In drawing 1, as for the cycle property when a curve 1 uses the Li-Mn compound of this example (the mole ratio of a lithium and manganese is 1.33:2) for a positive electrode, and the curve 2, the cycle property when the mole ratio of a lithium and manganese uses the Li-Mn compound of 1:2 for a positive electrode, and the curve 3 show the cycle property when the mole ratio of a lithium and manganese uses the Li-Mn compound of 0.86:2 for a positive electrode.

[0018] About three kinds of above-mentioned Li-Mn compounds, as a result of performing X-ray structure analysis, it was checked that these are cubic Spinel structure. Furthermore, it asked for the lattice constant a of these Li-Mn compounds from the X diffraction view. Moreover, it asked for density ρ using the pycnometer, and it calculated the amount of oxygen in a compound from the weight change before and behind heat-treatment.

[0019] The value of a lattice constant a , density ρ , and the amount of oxygen in a compound is shown in Table 1. The mole ratio of oxygen to manganese showed the amount of oxygen.

[0020]

[Table 1]

	リチウムとマンガン のモル比	格子定数 a \AA	密度 ρ g/cm^3	化合物中酸素量 Mnに対するモル比
実施例	1.33:2	8.169	3.28	2.148
比較例	1:2	8.196	4.29	2.011
比較例	0.86:2	8.350	4.19	1.936

[0021] The cell which used the Li-Mn compound of this example for the positive electrode had remarkably few capacity falls when repeating charge and discharge, and the service-capacity maintenance factor of 10 cycle eye to 1 cycle eye was 91.3% so that clearly from the cycle characteristic curve of drawing 1. Moreover, the Li-Mn compound of this example is understood that a lattice constant a and density ρ are small from Table 1 compared with the Li-Mn compound of the example of comparison.

[0022] As other examples of comparison, the Li-Mn compound was compounded by the conventional manufacturing method using the manganese raw material and lithium raw material which are generally used. It is Li₂CO₃ as MnO₂ and a lithium raw material as a manganese raw material. After having used it, setting the mole ratio of a lithium and manganese to 1:2 and compounding a Li-Mn compound by the same method as an example, it was made 3 pole cell and the charge-and-discharge cycle examination was performed. The result is shown in drawing 2. The curve 4 shows the cycle property. this Li-Mn compound has cubic Spinel structure by X-ray structure analysis — things were checked The service-capacity maintenance factor [as opposed to 1 cycle eye in the cell which used this Li-Mn compound for the positive electrode] of 10 cycle eye was 3.4%.

[0023] Furthermore, as other examples of comparison, the Li-Mn compound was compounded using the manganese raw material used by the manufacturing method of this invention, and the lithium raw material generally used by the conventional manufacturing method. It is Li₂CO₃ as Mn₂O₃ and a lithium raw material as a manganese raw material. It was used, and after compounding three kinds of Li-Mn compounds from which the mole ratio of a lithium and manganese is different by the same method as an example, it was made 3 pole cell and the charge-and-discharge cycle examination was performed. The result is shown in drawing 3. In drawing 3, as for the curve 5, the cycle property when the mole ratio of a lithium and manganese uses the Li-Mn compound of 1:2 for a positive electrode, and the curve 7 show the cycle property when the mole ratio of a lithium and manganese uses the Li-Mn compound of 0.86:2 for a positive electrode, as for the cycle property when the mole ratio of a lithium and manganese uses the Li-Mn compound of 1.33:2 for a positive electrode, and the curve 6.

[0024] these Li-Mn compounds have cubic Spinel structure by X-ray structure analysis — things were checked The service-capacity maintenance factor of 10 cycle eye to 1 cycle eye of the cell to which the mole ratio of a lithium with the smallest capacity fall and manganese used the Li-Mn compound of 1:2 for the positive electrode was 69.4%. Furthermore, as other examples of comparison, the Li-Mn compound was compounded by the conventional

manufacturing method again using the manganese raw material generally used and the lithium raw material used by the manufacturing method of this invention.

[0025] LiOH-H₂O was used as MnO₂ and a lithium raw material as a manganese raw material, after compounding three kinds of Li-Mn compounds from which the mole ratio of a lithium and manganese is different by the same method as an example, it was made 3 pole cell and the charge-and-discharge cycle examination was performed. The result is shown in drawing 4. In drawing 4, as for the curve 8, the cycle property when the mole ratio of a lithium and manganese uses the Li-Mn compound of 1:2 for a positive electrode, and the curve 10 show the cycle property when the mole ratio of a lithium and manganese uses the Li-Mn compound of 0.86:2 for a positive electrode, as for the cycle property when the mole ratio of a lithium and manganese uses the Li-Mn compound of 1.33:2 for a positive electrode, and the curve 9.

[0026] these Li-Mn compounds have cubic Spinel structure by X-ray structure analysis -- things were checked The service-capacity maintenance factor of 10 cycle eye to 1 cycle eye of the cell to which the mole ratio of a lithium with the smallest capacity fall and manganese used the Li-Mn compound of 0.86:2 for the positive electrode was 86.0%. the Li-Mn compound the lithium of this example and whose mole ratio of manganese are 1.33:2 as drawing 1, drawing 2, drawing 3, drawing 4, and Table 1 are compared and are known -- a lattice constant a -- 8.169Å and density rho -- 3.28 g/cm³ it is -- even if the cell which used this for the positive electrode repeats charge and discharge over a long period of time, it shows the outstanding cell property with it [little / the fall of capacity is remarkable and] This property is LiMn₂O₄ known as a conventional positive-electrode material. It far exceeds a property.

[0027]

[Effect of the Invention] As explained above, even if it repeats charge and discharge over a long period of time by high energy density by using the positive-electrode material for rechargeable lithium-ion batteries of this invention, there are very few falls of capacity and they can obtain the long cell of a life. Moreover, this positive-electrode material can be compounded very easily according to the manufacturing method of this invention.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Positive-electrode material for rechargeable lithium-ion batteries shown by cubic Spinel structure by molecular formula $\text{LiX Mn}_2 \text{OY}$ ($1.1 \leq X \leq 1.5$, $4.2 < Y \leq 4.4$).

[Claim 2] Positive-electrode material for rechargeable lithium-ion batteries according to claim 1 characterized by being within the limits whose lattice constant is 8.16Å - 8.18Å.

[Claim 3] True density is 3.1 g/cm³ - 3.5 g/cm³. Positive-electrode material for rechargeable lithium-ion batteries according to claim 1 or 2 characterized by being within the limits.

[Claim 4] The manufacturing method of the claim 1 characterized by heat-treating by 700 degrees C-1000 degree in the atmosphere C after using LiOH-H₂O as Mn₂O₃ and a lithium raw material as a manganese raw material and mixing and grinding this raw material, a claim 2, or a positive-electrode material for rechargeable lithium-ion batteries according to claim 3.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-102323

(43)公開日 平成8年(1996)4月16日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/58				
C 0 1 G 45/00				
H 0 1 M 4/02		C		
4/04		A		
4/50				

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平6-237658

(22)出願日 平成6年(1994)9月30日

(71)出願人 000165974

古河機械金属株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(71)出願人 000005382

古河電池株式会社

神奈川県横浜市保土ヶ谷区星川2丁目4番1号

(72)発明者 浅井 良美

東京都日野市旭ヶ丘3丁目3番33号 古河機械金属株式会社日野研究所内

(74)代理人 弁理士 森 哲也 (外2名)

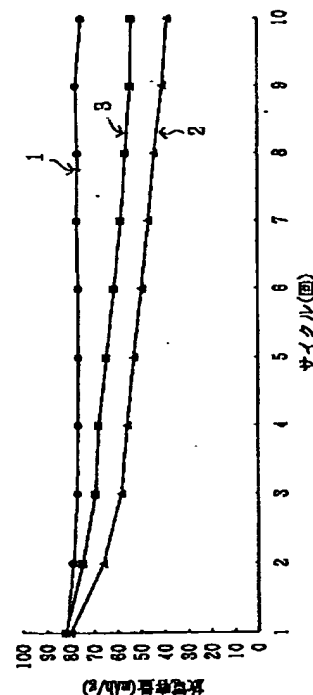
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウムイオン二次電池用正極材料並びにその製造法

(57)【要約】

【目的】 高エネルギー密度で長期にわたり充放電を繰り返しても容量の低下が極めて少なく、寿命の長い電池を得る。

【構成】 本発明のリチウムイオン二次電池用正極材料は、立方晶スピネル構造で分子式 $Li_x Mn_2 O_y$ ($1.1 \leq x \leq 1.5$ 、 $4.2 < y \leq 4.4$) で示される。このリチウムイオン二次電池用正極材料は、格子定数 a が $8.16 \text{ \AA} \sim 8.18 \text{ \AA}$ の範囲内であり、また、真密度 ρ が $3.1 \text{ g/cm}^3 \sim 3.5 \text{ g/cm}^3$ の範囲内である。このリチウムイオン二次電池用正極材料は、マンガン原料として $Mn_2 O_3$ 、リチウム原料として $LiOH \cdot H_2 O$ を使用し、この原料を混合、粉碎した後大気中 $700^\circ \text{C} \sim 1000^\circ \text{C}$ で加熱処理することにより製造される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 立方晶スピネル構造で分子式 $\text{Li}_x \text{Mn}_{2-y} \text{O}_y$ ($1.1 \leq x \leq 1.5$, $4.2 < y \leq 4.4$) で示されるリチウムイオン二次電池用正極材料。

【請求項2】 格子定数が $8.16 \text{ \AA} \sim 8.18 \text{ \AA}$ の範囲内であることを特徴とする請求項1記載のリチウムイオン二次電池用正極材料。

【請求項3】 真密度が $3.1 \text{ g/cm}^3 \sim 3.5 \text{ g/cm}^3$ の範囲内であることを特徴とする請求項1または請求項2記載のリチウムイオン二次電池用正極材料。

【請求項4】 マンガン原料として $\text{Mn}_2 \text{O}_3$ 、リチウム原料として $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2 \text{O}$ を使用し、この原料を混合、粉碎した後大気中 $700^\circ \text{C} \sim 1000^\circ \text{C}$ で加熱処理することを特徴とする請求項1、請求項2、または請求項3記載のリチウムイオン二次電池用正極材料の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、リチウムイオン二次電池用正極材料並びにその製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、エレクトロニクス技術の進歩に伴い、各種電子機器の小型化、軽量化が進み、その結果として機器内での電池の収納空間も必然的に縮小され狭隘化されている。電池の収納空間の縮小に対応するには、電池の小型化が必要であり、高エネルギー密度で長寿命な電池の開発が望まれている。

【0003】 充電が可能な二次電池として、ニッカド電池が実用化されたが、この電池のエネルギー密度は満足すべきものでなく、電池内にカドミウムを含有しているという欠点がある。ニッカド電池に次いで市場に導入された電池は、急速な充電と瞬間に大電流を放電できるニッケル水素型であり、また、同時期にリチウム二次電池も実現された。リチウム二次電池は、使用中に充電するとリチウムがデントライトの結晶になり、電極間でリークし、爆発する事故を惹起して以来、製造が中止された。ニッケル水素型電池は、重いのと体積当たりのエネルギー密度が低いという欠点がある。

【0004】 リチウムイオン二次電池は、負極に金属リチウムを使用しないため安全性が高く、高エネルギー密度が得られる電池として最近注目され、多くの技術開発の結果量産が開始された。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 リチウムイオン二次電池の4V級正極材料としては、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 構造の LiCoO_2 、 LiNiO_2 及び立方晶スピネル構造の $\text{LiMn}_2 \text{O}_4$ などの物質が知られている。しかし、これらの物質をリチウム二次電池の正極に用いた場合、充放電を繰り返すと早期に容量の低下を招来するため、実用レベルの特性が得難い。そこで、リチウムイオン二次

電池の4V級正極材料の充放電特性の改善が望まれている。

【0006】 上記の3つの化合物の中では充放電特性のよい LiCoO_2 が多用されているが、その主要成分であるコバルトは、産出国が非常に限定されることから、高価格であり、政情次第では入手も困難になることがある。 LiCoO_2 の製造は、 $\text{Li}_2 \text{CO}_3$ と $x\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot y\text{CoCO}_3$ とを混合後、 $800^\circ \text{C} \sim 900^\circ \text{C}$ で焼成して行われているが、この製造方法では、高エネルギー密度が達成できる酸素不足の化合物、即ち LiCoO_{2-x} が生成しにくい。

【0007】 これに対し、 $\text{LiMn}_2 \text{O}_4$ は、その製造原料が豊富で価格が安価であり、製造コストも安い。実用化に向けて種々の検討がなされていた。 $\text{LiMn}_2 \text{O}_4$ は、 MnO_2 と $\text{Li}_2 \text{CO}_3$ の様なマンガン酸化物とリチウム塩を混合、粉碎後、加熱処理する方法で容易に合成でき、一般にリチウムとマンガンのモル比が化学量論量で1:2のものが製造されていた。この物質は、電池特性の基本である放電容量とサイクル特性が悪く実用的でなかった。

【0008】 この発明は、リチウムイオン二次電池における上記問題を解決するものであって、高エネルギー密度で長期にわたり充放電を繰り返しても容量の低下が極めて少なく、寿命の長い電池を得ることのできるリチウムイオン二次電池用正極材料とその製造法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明のリチウムイオン二次電池用正極材料は、立方晶スピネル構造で分子式 $\text{Li}_x \text{Mn}_{2-y} \text{O}_y$ ($1.1 \leq x \leq 1.5$, $4.2 < y \leq 4.4$) で示される。このリチウムイオン二次電池用正極材料は、格子定数 a が $8.16 \text{ \AA} \sim 8.18 \text{ \AA}$ の範囲内であり、また、真密度 ρ が $3.1 \text{ g/cm}^3 \sim 3.5 \text{ g/cm}^3$ の範囲内であることを特徴とする。

【0010】 このリチウムイオン二次電池用正極材料は、マンガン原料として $\text{Mn}_2 \text{O}_3$ 、リチウム原料として $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2 \text{O}$ を使用し、この原料を混合、粉碎した後大気中 $700^\circ \text{C} \sim 1000^\circ \text{C}$ で加熱処理することにより製造される。

【0011】

【作用】 本発明のリチウムイオン二次電池用正極材料を正極に用いたリチウムイオン二次電池は、極めて容量低下の小さい安定した充放電特性を示す。従来の正極材料の一つとして知られる $\text{LiMn}_2 \text{O}_4$ は、JCPDS (The joint committee on power diffraction standards) カードによると、格子定数 a が 8.248 \AA 、真密度 ρ が 4.281 g/cm^3 である。一方、本発明のリチウムイオン二次電池用正極材料は、分子式 $\text{Li}_x \text{Mn}_{2-y} \text{O}_y$ ($1.1 \leq x \leq 1.5$, $4.2 < y \leq 4.4$) で示さ

3

れ、格子定数 a が $8.16\text{\AA}\sim 8.18\text{\AA}$ の範囲内であり、また、真密度 ρ が $3.1\text{g}/\text{cm}^3\sim 3.5\text{g}/\text{cm}^3$ の範囲内である。

【0012】これらを比較すると、本発明のリチウムイオン二次電池用正極材料は、従来の LiMn_2O_4 より結晶中のマンガンに対するリチウムと酸素の割合が多く、格子定数 a が小さく、真密度 ρ が著しく小さくなっていることが分かる。これは、本来Mn原子が存在するサイトにLi原子が置換し、置換したLi原子のイオン半径がMn原子のイオン半径より小さいことから格子定数 a が小さくなるものと思われる。真密度 ρ は結晶の単位胞中に存在すべきMn原子の位置に、Mn原子より質量の小さいLi原子あるいは酸素原子が置換しているために極めて小さくなっているものと思われる。

【0013】リチウムイオン二次電池の充放電反応は、リチウムイオンが正極材料の結晶内をインターカレーションすることによって起こる。正極材料の結晶構造が電池特性に大きく影響する。このことから、本発明のリチウムイオン二次電池用正極材料は、リチウムイオンが極めて拡散しやすく、また充放電サイクルの繰り返しに対しても、容易に破壊されず極めて安定した立方晶スピネル構造を有するものと考えられる。

【0014】この理由の推測としては、結晶内でLi原子と酸素原子が化学量論量よりも多いことが拡散に関与するLi原子量を増加させ、一方過剰な酸素原子はスピネル構造を保持し続けるファンデルワールス層の形成に寄与していると考えられる。出発原料としてMn原子不足による空孔子を有する Mn_2O_3 と炭酸塩よりも反応性に乏しい $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ を使用することで、空孔子へのLiの侵入拡散反応がより進行し、本発明の分子式 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_y$ ($1.1\leq x\leq 1.5$, $4.2< y\leq 4.4$)でも立方晶スピネル構造が維持できる。

【0015】

【実施例】以下に本発明の実施例について詳細に述べる。マンガン原料として Mn_2O_3 、リチウム原料として $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ を所定量精秤し、これらをめのう乳鉢を用いて十分混合、粉碎した後、アルミナ製のボートに入れ大気中で加熱処理を行った。この時の加熱温度は 700°C とし、加熱時間は12時間とした。このようにしてリチウムとマンガンのモル比が $1.33:2$ とな

4

るLi-Mn化合物を合成した。

【0016】なお、比較例として、同様の処理を行ってリチウムとマンガンのモル比が $1:2$ 及び $0.86:2$ となるLi-Mn化合物を合成した。次に、これら3種類のLi-Mn化合物を用いて電極を作成しセルを組み立てた。Li-Mn化合物、カーボンブラック、及びテフロン粉末を、重量比 $90:5:5$ となるよう精秤し、十分に混練後、シート状に圧延し、ステンレス製網状の集電体に圧着したものを作成し正極とした。一方、負極として厚さ1mmのリチウム箔を正極と同様のステンレス製網状の集電体に圧着したものを作成した。これらの正極と負極はセパレーターを介して重ね合わせ、参照極と共に電解液に浸漬することによって3極セルを構成する。参照極は負極と全く同様のリチウムからなる電極を用いた。電解液は、プロピレンカーボネイトとジメトキシエタンを $1:1$ の割合で混合した液 1dm^3 に、電解質として1molの六弗化砒酸リチウムを溶解させて調製した。

【0017】このようにして組み立てられた3種類の異なる正極をもつセルについて、充放電サイクル試験を行った。電流密度 $1.0\text{mA}/\text{cm}^2$ 、電圧範囲 $4.3\text{V}/3.0\text{V}$ で充放電を繰り返した。その結果を図1に示す。図1において、曲線1は本実施例（リチウムとマンガンのモル比が $1.33:2$ ）のLi-Mn化合物を正極に使用したときのサイクル特性、曲線2はリチウムとマンガンのモル比が $1:2$ のLi-Mn化合物を正極に使用したときのサイクル特性、曲線3はリチウムとマンガンのモル比が $0.86:2$ のLi-Mn化合物を正極に使用したときのサイクル特性を示している。

【0018】上記の3種類のLi-Mn化合物について、X線構造解析を行った結果、これらが立方晶スピネル構造であることが確認された。更に、X線回折図からこれらのLi-Mn化合物の格子定数 a を求めた。また、密度 ρ は、ピクノメーターを用いて求め、化合物中の酸素量は加熱処理前後の重量変化から求めた。

【0019】表1に格子定数 a 、密度 ρ 、及び化合物中の酸素量の値を示す。酸素量は、マンガンに対する酸素のモル比で示した。

【0020】

【表1】

	5		6	
	リチウムとマンガ ンのモル比	格子定数 a Å	密度 ρ g/cm ³	化合物中酸素量 Mnに対するモル比
実施例	1.33 : 2	8.169	3.28	2.148
比較例	1 : 2	8.196	4.29	2.011
比較例	0.86 : 2	8.350	4.19	1.936

【0021】図1のサイクル特性曲線から明らかなように、本実施例のLi-Mn化合物を正極に使用したセルは、充放電を繰り返したときの容量低下が著しく少なく、1サイクル目に対する10サイクル目の放電容量維持率は91.3%であった。また、表1から、本実施例のLi-Mn化合物は、比較例のLi-Mn化合物に比べて格子定数aと密度 ρ とが小さいことが分かる。

【0022】他の比較例として、従来の製造法で一般に使用されるマンガン原料とリチウム原料とを使用してLi-Mn化合物を合成した。マンガン原料としてMnO₂、リチウム原料としてLi₂CO₃を使用し、リチウムとマンガンのモル比を1 : 2とし、実施例と同様の方法でLi-Mn化合物を合成した後3極セルにして充放電サイクル試験を行った。その結果を図2に示す。曲線4がそのサイクル特性を示している。このLi-Mn化合物は、X線構造解析により立方晶スピネル構造を有することことが確認された。このLi-Mn化合物を正極に使用したセルは、1サイクル目に対する10サイクル目の放電容量維持率は3.4%であった。

【0023】更に他の比較例として、本発明の製造法で使用するマンガン原料と従来の製造法で一般に使用されるリチウム原料とを使用してLi-Mn化合物を合成した。マンガン原料としてMn₂O₃、リチウム原料としてLi₂CO₃を使用し、実施例と同様の方法で、リチウムとマンガンのモル比の違う3種類のLi-Mn化合物を合成した後、3極セルにして充放電サイクル試験を行った。その結果を図3に示す。図3において、曲線5はリチウムとマンガンのモル比が1.33 : 2のLi-Mn化合物を正極に使用したときのサイクル特性、曲線6はリチウムとマンガンのモル比が1 : 2のLi-Mn化合物を正極に使用したときのサイクル特性、曲線7はリチウムとマンガンのモル比が0.86 : 2のLi-Mn化合物を正極に使用したときのサイクル特性を示している。

【0024】これらのLi-Mn化合物は、X線構造解析により立方晶スピネル構造を有することことが確認された。最も容量低下が小さいリチウムとマンガンのモル比が1 : 2のLi-Mn化合物を正極に使用したセルの、1サイクル目に対する10サイクル目の放電容量維持率*50

*持率は69.4%であった。更にまた他の比較例として、従来の製造法で一般に使用されるマンガン原料と本発明の製造法で使用するリチウム原料とを使用してLi-Mn化合物を合成した。

【0025】マンガン原料としてMnO₂、リチウム原料としてLiOH・H₂Oを使用し、実施例と同様の方法で、リチウムとマンガンのモル比の違う3種類のLi-Mn化合物を合成した後、3極セルにして充放電サイクル試験を行った。その結果を図4に示す。図4において、曲線8はリチウムとマンガンのモル比が1.33 : 2のLi-Mn化合物を正極に使用したときのサイクル特性、曲線9はリチウムとマンガンのモル比が1 : 2のLi-Mn化合物を正極に使用したときのサイクル特性、曲線10はリチウムとマンガンのモル比が0.86 : 2のLi-Mn化合物を正極に使用したときのサイクル特性を示している。

【0026】これらのLi-Mn化合物は、X線構造解析により立方晶スピネル構造を有することことが確認された。最も容量低下が小さいリチウムとマンガンのモル比が0.86 : 2のLi-Mn化合物を正極に使用したセルの、1サイクル目に対する10サイクル目の放電容量維持率は86.0%であった。図1、図2、図3、図4及び表1を比較して分かるように、本実施例のリチウムとマンガンのモル比が1.33 : 2であるLi-Mn化合物は、格子定数aが8.169Å、密度 ρ が3.28g/cm³であり、これを正極に使用したセルは、長期にわたり充放電を繰り返しても容量の低下が著しく少ない優れた電池特性を示す。この特性は、従来の正極材料として知られるLiMn₂O₄の特性を大きく上回る。

【0027】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のリチウムイオン二次電池用正極材料を用いることにより、高エネルギー密度で長期にわたり充放電を繰り返しても容量の低下が極めて少なく、寿命の長い電池を得ることの出来る。また、この正極材料は本発明の製造法により、極めて容易に合成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】マンガン原料にMn₂O₃、リチウム原料にL

7

i OH · H₂ Oを使用して合成した化合物を正極に使用したセルの、充放電サイクルの特性図である。

【図2】マンガン原料にMnO₂、リチウム原料にLi₂CO₃を使用して合成した化合物を正極に使用したセルの、充放電サイクルの特性図である。

【図3】マンガン原料にMn₂O₃、リチウム原料にLi₂CO₃を使用して合成した化合物を正極に使用したセルの、充放電サイクルの特性図である。

【図4】マンガン原料にMnO₂、リチウム原料にLi OH · H₂ Oを使用して合成した化合物を正極に使用したセルの、充放電サイクルの特性図である。

【符号の説明】

- 1 本発明の実施例のLi-Mn化合物を正極に使用したときのサイクル特性曲線
 2 比較例のLi-Mn化合物を正極に使用したときのサイクル特性曲線

8

3 比較例のLi-Mn化合物を正極に使用したときのサイクル特性曲線

4 比較例のLi-Mn化合物を正極に使用したときのサイクル特性曲線

5 比較例のLi-Mn化合物を正極に使用したときのサイクル特性曲線

6 比較例のLi-Mn化合物を正極に使用したときのサイクル特性曲線

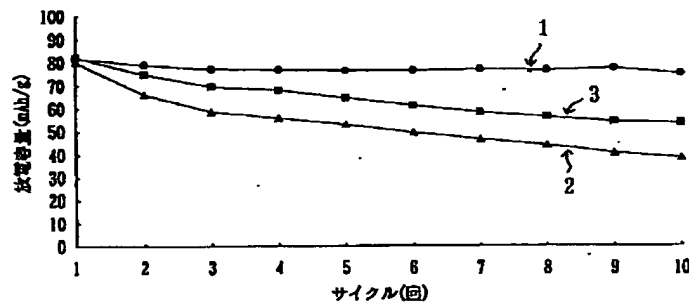
7 比較例のLi-Mn化合物を正極に使用したときのサイクル特性曲線

8 比較例のLi-Mn化合物を正極に使用したときのサイクル特性曲線

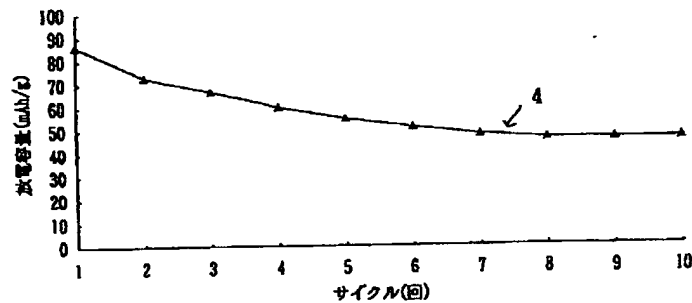
9 比較例のLi-Mn化合物を正極に使用したときのサイクル特性曲線

10 比較例のLi-Mn化合物を正極に使用したときのサイクル特性曲線

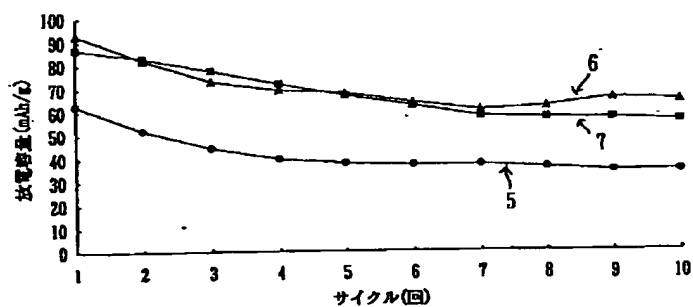
【図1】



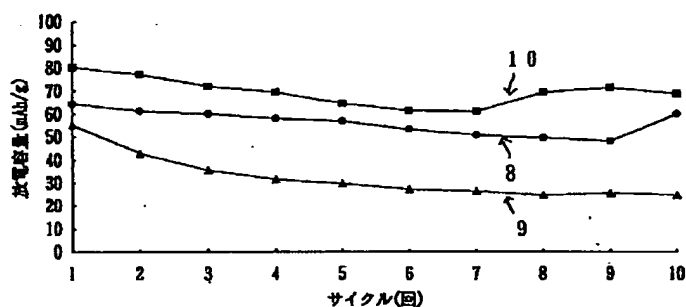
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 山本 一富

東京都日野市旭ヶ丘3丁目3番33号 古河
機械金属株式会社日野研究所内

(72)発明者 中野 憲二

福島県いわき市常磐下船尾町杭出作23番6
号 古河電池株式会社いわき事業所内

(72)発明者 萬ヶ原 徹

福島県いわき市常磐下船尾町杭出作23番6
号 古河電池株式会社いわき事業所内

(72)発明者 丹野 諭

福島県いわき市常磐下船尾町杭出作23番6
号 古河電池株式会社いわき事業所内